

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Jan Vyvadil

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ EXPLOZIVA PENTRITU

Voltammetric Determination of the Explosive Penthrite

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Vlastimil Vyskočil, Ph.D.

Praha 2013

Tato bakalářská práce vznikla v rámci Univerzitního výzkumného centra UNCE 204018/304018/2012. Poděkování za její finanční podporu patří Grantové agentuře České republiky (projekt P206/12/G151) a Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt KONTAKT II-LH13002).

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 30.5.2013

.....
Jan Vyvadil

PODĚKOVÁNÍ

V úvodu bych chtěl poděkovat svému školiteli RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné připomínky k mé práci, dále pak i ostatním členům Katedry analytické chemie za pomoc a ochotu.

Mé poděkování patří též rodičům, kteří mi umožnili studium na vysoké škole, a mým přátelům za všestrannou podporu.

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo zkoumání voltametrického chování výbušniny pentritu (pentaerythritoltetranitrátu) (PETN) a nalezení optimálních podmínek pro jeho stanovení diferenční pulzní voltametrií (DPV) na rtuťové visící kapkové elektrodě (HMDE). Pro zkoumání voltametrického chování PETN ve vodně-methanolických prostředích byly použity jako základní elektrolyty směsi Brittonova-Robinsonova pufru (BR-pufu) a methanolu v objemovém poměru 9:1 a v nevodných (methanolických) prostředích roztoky tetramethylamonium bromidu (TMAB) a tetrabutylamonium chloridu (TBAC).

Nejprve bylo provedeno studium vlivu pH na voltametrické chování PETN, při kterém byly jako vhodné vybrány tři hodnoty pH BR-pufu (2,0; 6,0 a 9,0). Při těchto pH byl poté měřen vliv obsahu methanolu v základním elektrolytu na voltametrickou odezvu PETN. Nejlepší odezva byla při každém z těchto pH při objemovém poměru BR-pufu a methanolu 9:1 a nebo při 100% obsahu methanolu, to však bylo potřeba použít jiný základní elektrolyt (methanolický roztok TMAB či TBAC, přičemž jako optimální byl vybrán TMAB).

Koncentrační závislosti byly měřeny v pěti různých prostředích (v koncentračním rozmezí 1-100 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ PETN): BR-pufu o pH 2,0 - methanol (9:1), ve kterém se podařilo dosáhnout mezi stanovitelnosti (L_Q) 0,59 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; BR-pufu o pH 6,0 - methanol (9:1) ($L_Q = 0,73 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); BR-pufu o pH 9,0 - methanol (9:1) ($L_Q = 0,69 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ acetátový pufu o pH 6,0 - methanol (9:1) jako alternativní prostředí k BR-pufu o pH 6,0 ($L_Q = 0,95 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); methanolický roztok TMAB ($c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) ($L_Q = 1,5 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

ABSTRACT

This Bachelor Thesis is focused on the investigation of voltammetric behavior of the explosive penthrite (pentaerythritol tetranitrate) (PETN) and on searching for optimum conditions for its determination using differential pulse voltammetry (DPV) at a hanging mercury drop electrode (HMDE). Mixtures of Britton-Robinson buffer (BR-buffer) and methanol in a volume ratio of 9:1 were used as supporting electrolytes in the investigation of voltammetric behavior of PETN in aqueous-methanolic media, and methanolic solutions of tetramethylammonium bromide (TMAB) and tetrabutylammonium chloride (TBAC) were used for investigations in non-aqueous (methanolic) media.

Initially, the study of the influence of pH on voltammetric behavior of PETN was performed. Three pH values of the BR-buffer were chosen as suitable: 2.0, 6.0, and 9.0. At these pH values, the influence of the content of methanol in a supporting electrolyte on the voltammetric response of PETN was measured. At all three pH values, the best responses were obtained at a volume ratio of the BR-buffer and methanol of 9:1 or at a 100% content of methanol (here, TMAB and TBAC methanolic supporting electrolytes were tested and TMAB was selected as the optimum one).

Concentration dependences were measured in five different media (in the concentration range of 1-100 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of PETN): BR-buffer pH 2.0 - methanol (9:1), in which the attained limit of quantification (L_Q) was $0.59 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; BR-buffer pH 6.0 - methanol (9:1) ($L_Q = 0.73 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); BR-buffer pH 9.0 - methanol (9:1) ($L_Q = 0.69 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); 0.1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ acetate buffer pH 6.0 - methanol (9:1) as an alternative medium to the BR-buffer pH 6.0 ($L_Q = 0.95 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); methanolic solution of TMAB ($c = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) ($L_Q = 1.5 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

KLÍČOVÁ SLOVA

pentrit (pentaerythritoltetranitrát)

nitrované výbušniny

diferenční pulzní voltametrie

visící rtuťová kapková elektroda

KEY WORDS

Penthrite (Pentaerythritole Tetranitrate)

Nitrated Explosives

Differential Pulse Voltammetry

Hanging Mercury Drop Electrode

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

α	hladina významnosti
φ	objemový zlomek [obj. %]
BR-pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
c	molární koncentrace [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]
CAS	Chemical Abstract Service
DPV	diferenční pulzní voltametrie
E	potenciál [mV]
E_p	potenciál píku [mV]
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda
HPLC	vyskoúčinná kapalinová chromatografie
I	proud [nA]
I_p	proud (výška) píku [nA]
L_Q	mez stanovitelnosti [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]
MeOH	methanol
PETN	pentaerythritoltetranitrát
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
pH ^p	hodnota pH použitého pufru
TMAB	tetramethylamonium bromid
TBAC	tetrabutylamonium chlorid

OBSAH

1.	ÚVOD.....	9
1.1	Cíl práce.....	9
1.2	Organické výbušniny s nitroskupinou	9
1.3	Studovaná látka.....	9
1.3.1	Vlastnosti PETN	9
1.3.2	Stanovení PETN jinými analytickými metodami.....	10
2.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	11
2.1	Reagencie.....	11
2.2	Aparatura.....	11
2.3	Pracovní elektroda	12
2.4.	Pracovní postupy.....	12
3.	VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ PETN NA HMDE.....	13
3.1	Vliv pH	13
3.2	Vliv obsahu methanolu	16
3.3	Koncentrační závislosti.....	21
4.	ZÁVĚR.....	35
5.	LITERATURA	36

1. ÚVOD

1.1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je vyvinout nové metody pro stanovení výbušniny pentritu (pentaerythritoltetranitrátu) (PETN) pomocí techniky diferenční pulzní voltametrie (DPV) na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE).

1.2 Organické výbušniny s nitroskupinou

Elektroanalytické metody jsou vhodné pro stanovení výbušnin s nitroskupinou díky tomu, že se přítomná nitroskupina jednoduše elektrochemicky redukuje^[1]. Tento děj je spojen s výměnou dvou, čtyř a nebo šesti elektronů, což má za výsledek vysokou citlivost příslušné voltametrické nebo ampérometrické metody. Z širokého spektra dostupných elektroanalytických metod^[2] jsou diferenční pulzní voltametrie^[3], square-wave voltametrie^[4] a adsorpční rozpouštěcí voltametrie^[5] nejvíce používanými metodami pro stanovení organických látek s nitroskupinou.

Nejvhodnější elektrodou pro voltametrické stanovení nitrosloučenin je visící rtuťová kapková elektroda (HMDE)^[6], především díky atomicky hladkému povrchu rtuti, jednoduše obnovitelnému povrchu a širokému katodickému potenciálovému oknu. Avšak neopodstatněné obavy z toxicity rtuti zahájily rozsáhlé hledání nových elektrodových materiálů, šetrnějších k životnímu prostředí a méně toxických^[7,8].

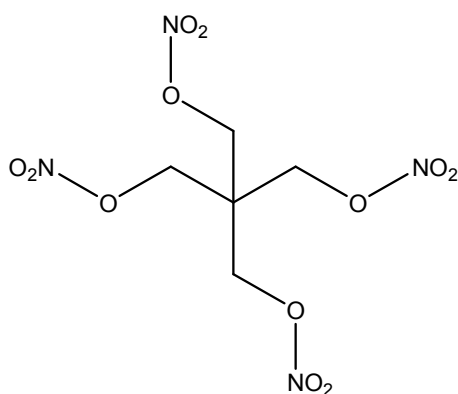
Další výhodou elektrochemických metod je snadná miniaturizace aparatury pro měření. V souvislosti s nedávnými pokroky v mikroelektronice a technologii mikro- a nanovláken lze očekávat narůstající počet dostupných zařízení, která budou snadno přenosná, levná, kompaktní a "uživatelsky přívětivá". Ta budou uspokojovat poptávku po aparaturách s nízkou energetickou náročností, které jsou vhodné pro nízkonákladovou detekci nitrovaných výbušnin^[9] a pro řešení bezpečnostních a environmentálních problémů spojených s jejich výskytem.

1.3 Studovaná látka

1.3.1 Vlastnosti PETN

Pentaerythritoltetranitrát (PETN, Pentrit, obr. 1.1) je bílá krystalická látka, která je prakticky nerozpustná ve vodě (0,2 mg ve 100 cm³ při 20 °C) a omezeně rozpustná v běžných organických rozpouštědlech, přičemž nejlépe je rozpustná v acetonu (20,3 g ve 100 cm³ při 20 °C)^[10].

Jméno podle CAS:	1,3-propanediol, 2,2-bis[(nitrooxy)methyl], -1,3-dinitrate
Registrační číslo podle CAS:	78-11-5
Sumární vzorec:	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂
Bod tání a zároveň rozkladu:	141,3 °C
Relativní molekulová hmotnost:	316,14



Obr. 1.1 Strukturní vzorec PETN

Pentrit je klasifikován jako výbušná látka, což jej předurčuje k použití v různých výbušných systémech, jako např. rozbuškách^[11] a bleskovicích^[12]. Pentrit je vyráběn přímou esterifikací pentaerythritolu koncentrovanou kyselinou dusičnou a poté rekrystalizací z acetonu^[13].

1.3.2 Stanovení PETN jinými analytickými metodami

Pro stanovení PETN byly použity i jiné techniky než v této bakalářské práci použitá technika diferenční pulzní voltametrie na HMDE. Jako příklad lze uvést micelární extrakci s následnou HPLC s ultrafialovou detekcí^[14], cyklickou voltametrii a square-wave voltametrii na sítotiskových uhlíkových elektrodách^[15] či Ramanovu spektroskopii^[16] a terahertzovou spektroskopii^[17].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Reagencie

Studovaná látka: pentaerythritoltetranitrát; její zásobní roztok o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a objemu 100 cm^3 byl připraven rozpuštěním 0,03161 g PETN (čistota technická, Explosia, Pardubice - Semtín) v methanolu (čistota p.a., Merck, SRN). Tento roztoku byl uchováván za laboratorní teploty a nepřístupu světla. Z toho roztoku byly ředěním připravovány všechny roztoky pro voltametrická stanovení.

Pro přípravu BR-pufrů byly použity následující chemikálie: hydroxid sodný (chemicky čistý, mikroporly, Lach-Ner, Neratovice), kyselina trihydrogenboritá (čistota p.a., Lachema, Brno), octová kyselina (80%, čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice), kyselina trihydrogenfosforečná (85%, čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice). Pro přípravu acetátového pufru byl použit trihydrát octanu sodného (čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice) a kyselina octová. Pro přípravu všech vodných roztoků byla použita deionizovaná voda (rezistivita $18,2 \text{ M} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$, produkovaná systémem Milli-Q Plus, Millipore, USA). Kyselá složka BR-pufry ($c = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) byla připravena rozpuštěním 2,48 g kyseliny trihydrogenborité a zředěním $2,81 \text{ cm}^3$ 80% octové kyseliny a $2,70 \text{ cm}^3$ 85% kyseliny trihydrogenfosforečné deionizovanou vodou na 1000 cm^3 . Její pH bylo 1,7. Zásaditá složka byla připravena rozpuštěním 8,00 g hydroxidu sodného v 1000 cm^3 deionizované vody, tento roztok měl pH 13,2. BR-pufry o požadovaném pH byly připravovány mísením kyselé a zásadité složky.

Pro měření v nevodných prostředích byly použity tetramethylamoniumbromid (čistý, Lachema, Brno) a tetrabutylamoniumchlorid (čistota $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich, Švýcarsko) rozpuštěné v methanolu. Pro měření byly připraveny roztoky rozpuštěním 1,5416 g TMAB ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) respektive 2,7792 g TBAC ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ve 100 cm^3 methanolu.

2.2 Aparatura

Voltametrické stanovení PETN bylo prováděno na přístroji Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro 5.1 (Polaro-Sensors, Praha) připojeným na PC s operačním systémem Windows XP (Microsoft, USA). Voltametrická cela pracovala v tříelektrodovém zapojení. Jako pracovní elektroda byla použita visící rtuťová kapková elektroda (ozn. ETP MME00208, Polaro-Sensors, Praha), jako referentní argentchloridová elektroda typu RAE 113 ($3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$) a jako pomocná byla použita platinová elektroda typu PPE (obojí Monokrystaly, Turnov).

Všechna měření byla prováděna technikou diferenční pulzní voltametrie, při které byla rychlost nárůstu potenciálu $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, šířka pulzu 100 ms a modulační amplituda -50 mV.

Měření pH byla prováděna přístrojem Jenway 3510 pH Meter s kombinovanou skleněnou elektrodou typu 924 005 (Jenway, Velká Británie).

2.3 Pracovní elektroda

Pro stanovení PETN byla použita visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) typu UMμE ozn. ETP MME00208 (Polaro-Sensors, Praha). Pro měření byla doba otevření ventilu nastavena na 200 ms. Kapka této elektrody měla povrch $0,73 \text{ mm}^2$, tato hodnota byla vypočtena z experimentálně zjištěné hmotnosti. Bylo odkápnuto 20 kapek rtuti do roztoku KCl ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) při nulovém vloženém potenciálu vkládaném mezi HMDE a argentchloridovou referenční elektrodu. Tato rtuť byla vysušena methanolem a zvážena a z její hmotnosti bych vypočten povrch kapky. Pro výpočet byly použity vzorce pro ideální kouli. Poté byla určena průtoková rychlost rtuti kapilárou. Do předem zvážené nádoby byla 30 s odkapávána rtuť z elektrody. Tato rtuť byla zvážena a byla vypočtena hodnota průtokové rychlosti, která činila $5,94 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.4. Pracovní postupy

Voltametrická stanovení PETN byla prováděna v objemu 10 cm^3 . Nejprve byl připraven o potřebném pH smícháním kyselé a zásadité složky BR-pufu za stálého míchání na magnetické míchačce a stálého měření pH. Při optimalizaci pH byl odpipetován $1,0 \text{ cm}^3$ zásobního methanolického roztoku PETN ($c = 1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) do desetimilitrové odměrné baňky a poté dolit pufrem o příslušném pH. (Pro měření odezvy základního elektrolytu byl místo roztoku PETN odpipetován $1,0 \text{ cm}^3$ methanolu.) Roztoky o koncentraci nižší než zásobního roztoku byly vytvořeny ředěním tohoto roztoku methanolem.

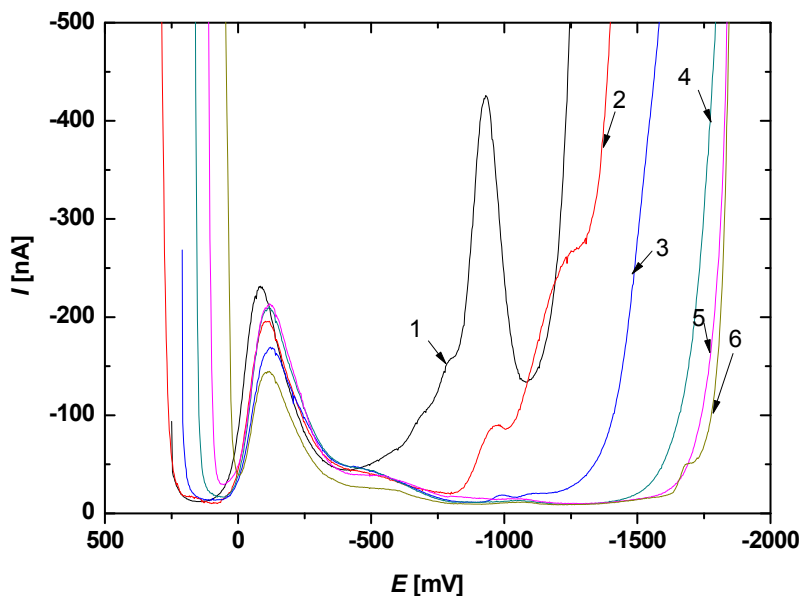
Před samotným měřením byl roztok připravený pro voltametrické měření probubláván 10 minut (v případě vodných roztoků 5 minut) dusíkem (čistota 4.0, Linde, Praha) a mezi každým následujícím měřením 5 sekund. Po této úpravě roztoku byly zaznamenány vždy tři voltametrické křivky. Při vyhodnocování křivek byla výška píku odečítána od spojnice minim po jeho stranách.

U každé kalibrační přímky byly sestrojeny konfidenční pásy na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Pro všechny kalibrační závislosti byla vypočtena mez stanovitelnosti (L_Q). Ta byla počítána jako desetinásobek směrodatné odchylky deseti opakovaných voltametrických stanovení PETN o koncentraci, která odpovídá nejnižšímu bodu měřené kalibrační přímky, a vydělený směrnici této kalibrační přímky.

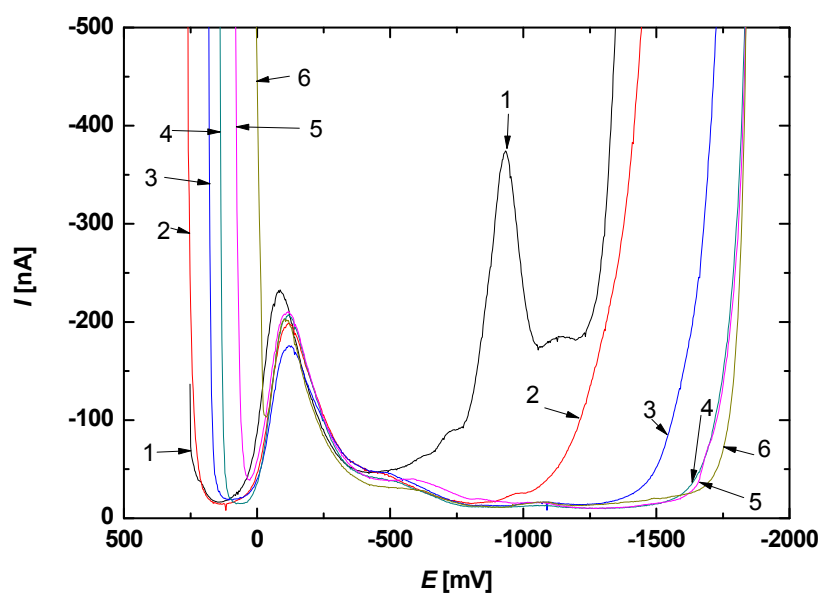
3. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ PETN NA HMDE

3.1 Vliv pH

Nejprve bylo sledováno voltametrické chování PETN při změně pH pomocí DPV na pracovní HMDE v prostředích methanol - BR pufr (1:9). Sledována byla pH v rozmezí 2,0 - 13,0. Při všech měřeních byla koncentrace zkoumané látky $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Při všech pH poskytuje PETN viditelný signál ve formě jednoho či dvou dobře vyvinutých píků. Tyto píky dozajista odpovídají redukci nitroskupin přítomných ve struktuře PETN, avšak bližšímu výzkumu redukčního mechanismu bude pozornost věnována až v budoucnu; ani v dostupné literatuře nebyly prozatím nalezeny bližší informace týkající se možné redukční přeměny PETN na rtuťových elektrodách. U většiny měřených pH^p (hodnota pH použitého pufru) poskytuje PETN jeden výrazný pík, kromě pH^p 2,0 a 3,0, při kterých lze pozorovat dva dobře vyhodnotitelné píky. Naměřené voltamogramy PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) při různých pH^p jsou zobrazeny na obr. 3.1 (sudé hodnoty pH^p) a na obr. 3.2 (liché hodnoty pH^p). Experimentálně zjištěné hodnoty E_p a I_p prvního píku jsou zobrazeny v tab. 3.1. Závislost E_p respektive I_p na pH^p je pak uvedena na obr. 3.3 a 3.4.



Obr. 3.1 Voltamogramy PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr (1:9) o pH^p: 2,0 (1); 4,0 (2); 6,0 (3); 8,0 (4); 10,0 (5) a 12,0 (6)

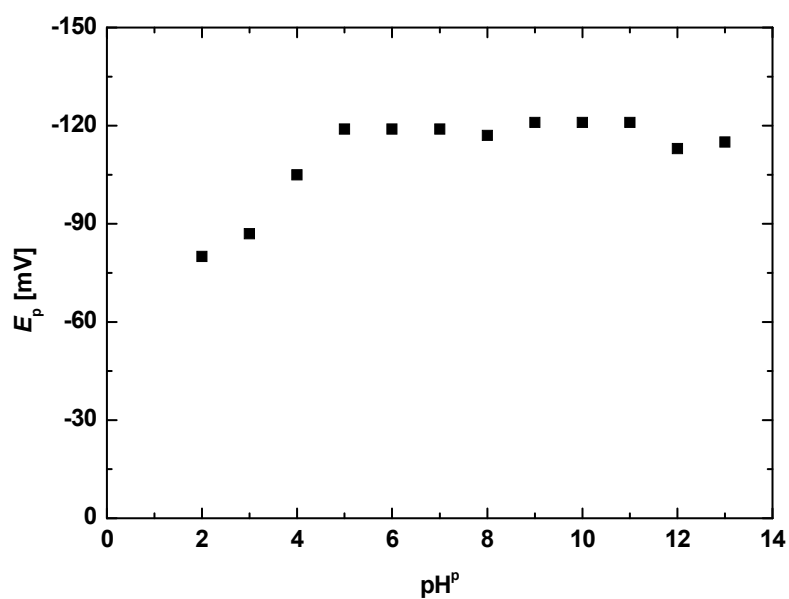


Obr. 3.2 Voltamogramy PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr (1:9) o pH^{p} : 3,0 (1); 5,0 (2); 7,0 (3); 9,0 (4); 11,0 (5) a 13,0 (6)

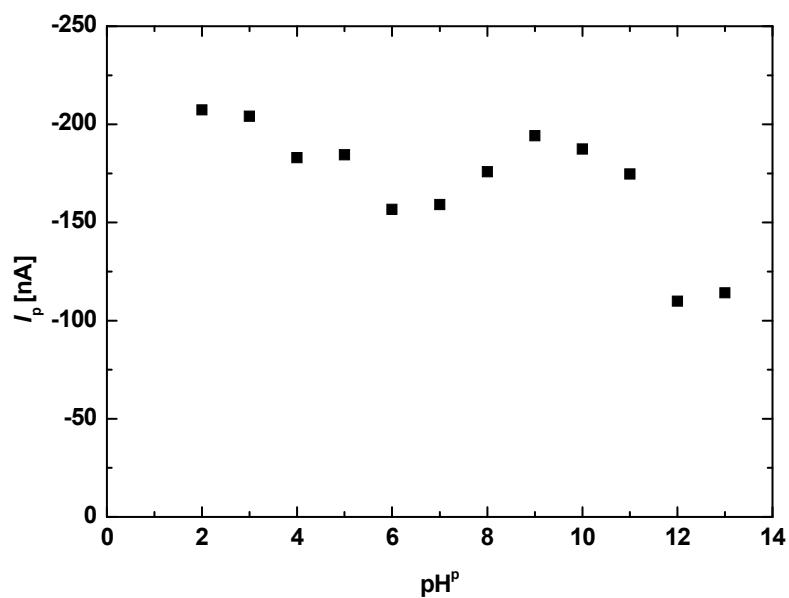
Tab. 3.1

Závislost E_p a I_p prvního píku PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) na pH^{p} měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR pufr (1:9)

pH^{p}	E_p [mV]	I_p [nA]
2,0	-80	-207,4
3,0	-87	-204,2
4,0	-105	-183,0
5,0	-119	-184,5
6,0	-119	-156,6
7,0	-119	-159,1
8,0	-117	-175,8
9,0	-121	-194,2
10,0	-121	-187,4
11,0	-121	-174,7
12,0	-113	-109,9
13,0	-115	-114,2



Obr. 3.3 Závislost hodnot E_p prvního píku PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) na pH^p měřená technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr (1:9)



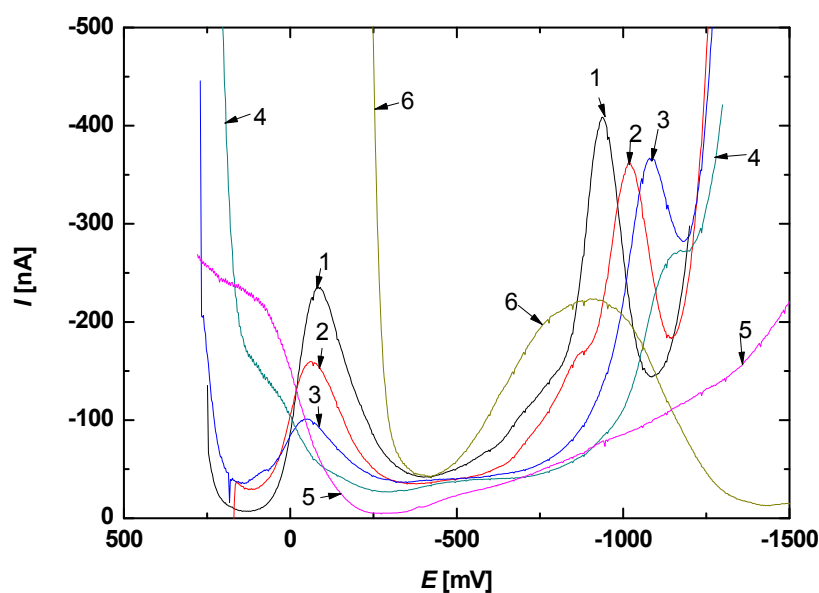
Obr. 3.4 Závislost hodnot I_p prvního píku PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) na pH^p měřená technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr (1:9)

Z obr. 3.3 vyplývá, že se potenciál prvního píku v kyselých prostředích mírně posouvá se změnou pH k negativnějším hodnotám, od pH^p 5 je pak už na změně pH prakticky nezávislý. Toto chování může vypovídat o faktu, že kolem pH 5 dochází ke změně mechanismu elektrochemické redukce PETN vlivem jeho snížené protonizace na přítomných nitroskupinách. Tomuto faktu napovídá i absence druhého píku v oblasti negativnějších potenciálů ($E_p \approx -900$ mV). Proto pro další optimalizační studie se jako zajímavé jevíly tři hodnoty pH^p reprezentující kyselé, neutrální a zásadité prostředí, tedy pH^p 2,0; 6,0 a 9,0.

3.2 Vliv obsahu methanolu

V dalším kroku bylo sledováno voltametrické chování PETN při různém obsahu methanolu v základním elektrolytu. Pro měření technikou DPV na HMDE byl zvolen BR-pufr o třech různých pH (2,0; 6,0 a 9,0). Zkoumaný obsah methanolu byl postupně 10, 30, 50, 70, 90 a 100 % (zde byl BR-pufr nahrazen 0,1 mol·dm⁻³ TMAB v methanolu, tedy 1,0 cm³ roztoku PETN ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³) byl smíchán s 9,0 cm³ methanolickeho roztoku TMAB).

Naměřené voltamogramy PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³) při různém obsahu methanolu jsou pro pH^p 2,0 zobrazeny na obr. 3.5 a vyhodnoceny v tab. 3.2, pro pH^p 6,0 zobrazeny na obr. 3.6 a vyhodnoceny v tab. 3.3 a pro pH^p 9,0 zobrazeny na obr. 3.7 a vyhodnoceny v tab. 3.4. Nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelnou odezvu měl při voltametrických měřeních vždy roztok, který obsahoval 10 % methanolu. Velmi dobře vyšla i měření při obsahu methanolu 100 % (obr. 3.5), u nichž je patrné, že v tomto prostředí dochází k celkové změně tvaru i potenciálu píku, kterou má za následek minimální koncentrace přítomné vody i změna soli základního elektrolytu.

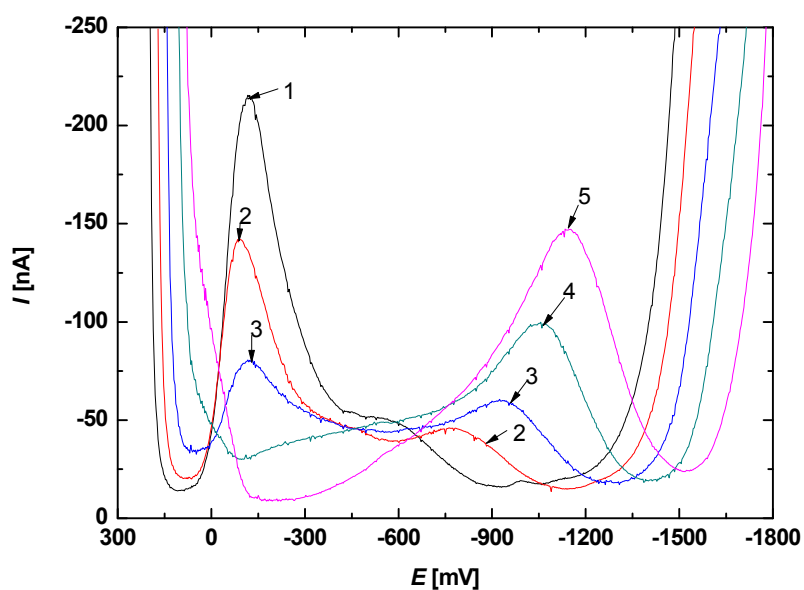


Obr. 3.5 Voltamogramy PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr o pH 2,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4), 90 % (5) a 100 % (BR pufr o pH 2,0 nahrazen $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TMAB v methanolu) (6)

Tab. 3.2

Závislost hodnot E_p a I_p na obsahu methanolu ve vzorku PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) při měření technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr o pH 2,0

φ_{MeOH} [obj. %]	$E_{p,1}$ [mV]	$I_{p,1}$ [nA]	$E_{p,2}$ [mV]	$I_{p,2}$ [nA]
10	-84	-211,2	-1014	-287,3
30	-60	-126,9	-1020	-211,0
50	-51	-65,2	-1073	-145,0
70	—	—	-1137	-41,1
90	—	—	—	—
100	-917	-193,7	—	—

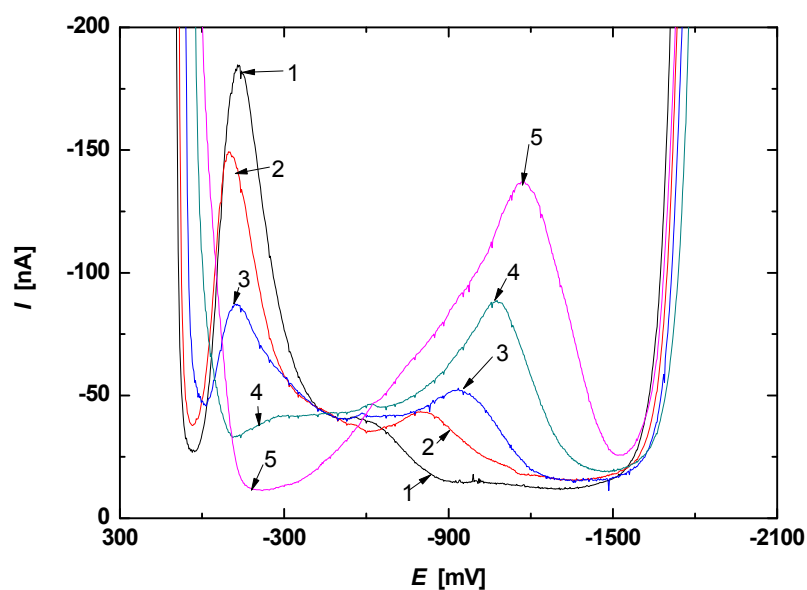


Obr. 3.6 Voltamogramy PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr o pH 6,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)

Tab. 3.3

Závislost hodnot E_p a I_p na obsahu methanolu ve vzorku PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) při měření technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr o pH 6,0

φ_{MeOH} [obj. %]	$E_{p,1}$ [mV]	$I_{p,1}$ [nA]	$E_{p,2}$ [mV]	$I_{p,2}$ [nA]
10	-116	-198,7	—	—
30	-92	-120,9	—	—
50	-124	-48,4	-933	-38,4
70	—	—	-1057	-76,8
90	—	—	-1149	-125,9



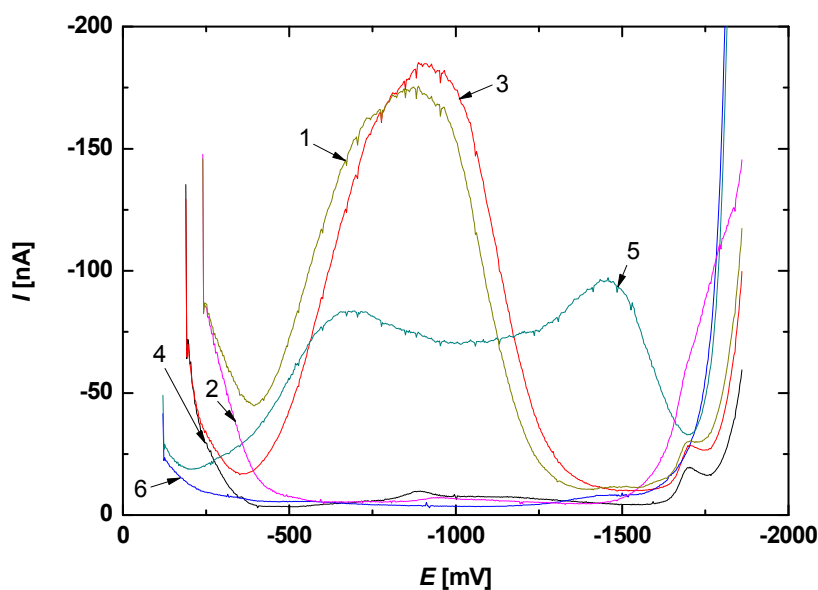
Obr. 3.7 Voltamogramy PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr o pH 9,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)

Tab. 3.4

Závislost hodnot E_p a I_p na obsahu methanolu ve vzorku PETN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) při měření technikou DPV na HMDE v prostředích methanol - BR pufr o pH 9,0

φ_{MeOH} [obj. %]	$E_{p,1}$ [mV]	$I_{p,1}$ [nA]	$E_{p,2}$ [mV]	$I_{p,2}$ [nA]
10	-128	-154,2	—	—
30	-99	-112,7	-823	-14,2
50	-125	-44,2	-938	-27,8
70	—	—	-1081	-65,0
90	—	—	-1168	-115,0

Pro prostředí s obsahem methanolu 100 % byly dále vyzkoušeny tři různé elektrolyty: TMAB ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), TMAB ($c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a TBAC ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Naměřené voltamogramy PETN ($c = 1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) v těchto nevodných prostředích jsou zobrazeny na obr. 3.8. Experimentálně zjištěné hodnoty E_p a I_p jsou shrnuty v tab. 3.5. Při voltametrických měřeních poskytoval TMAB o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ nejlepší výsledky, jelikož velikost piku I_p byla nejvyšší a zároveň tento pík byl nejlépe vyhodnotitelný.



Obr. 3.8 Voltamogramy PETN ($c = 1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a odpovídajících základních elektrolytů měřené technikou DPV na HMDE v methanolických prostředích: $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TMAB (1 a 2), $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TMAB (3 a 4) a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBAC (5 a 6)

Tab. 3.5

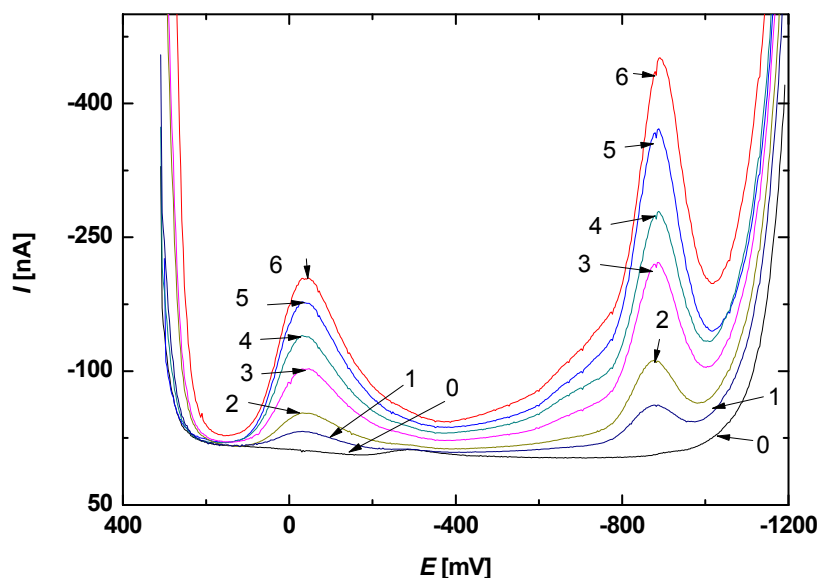
Závislost hodnot E_p a I_p na druhu základního elektrolytu při měření PETN ($c = 1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) technikou DPV na HMDE

Základní elektrolyt	E_p [mV]	I_p [nA]
$0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TMAB	-871	-150,0
$0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TMAB	-907	-171,8
$0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBAC	-660	-62,5

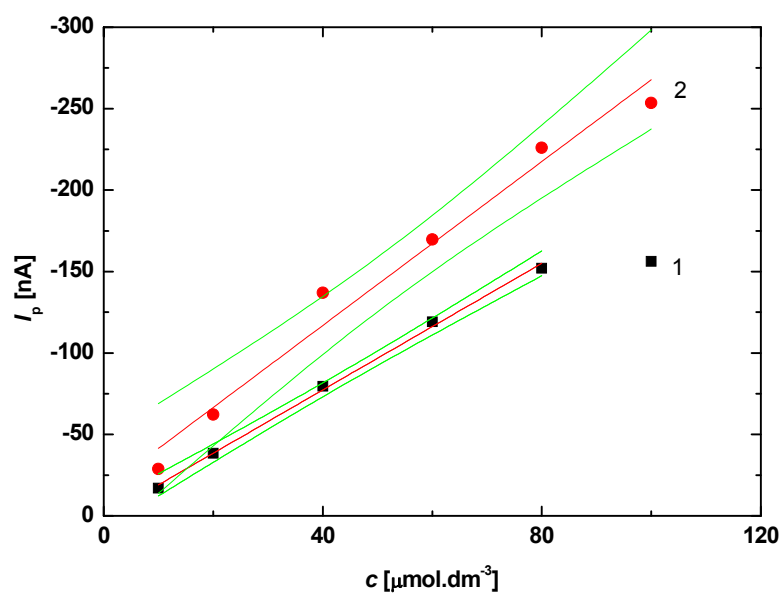
3.3 Koncentrační závislosti

Koncentrační závislosti PETN byly měřeny technikou DPV na HMDE pro čtyři vodná a jedno nevodné prostředí. Byla to prostředí: methanol - BR-pufr o pH 2,0 (1:9), methanol - BR-pufr o pH 6,0 (1:9), methanol - BR-pufr o pH 9,0 (1:9), methanol - 0,1 mol·dm⁻³ acetátový pufr o pH 6,0 (1:9) (acetátový pufr zde byl zvolen jako alternativní prostředí k BR-pufru o pH 6,0) a TMAB ($c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v methanolu).

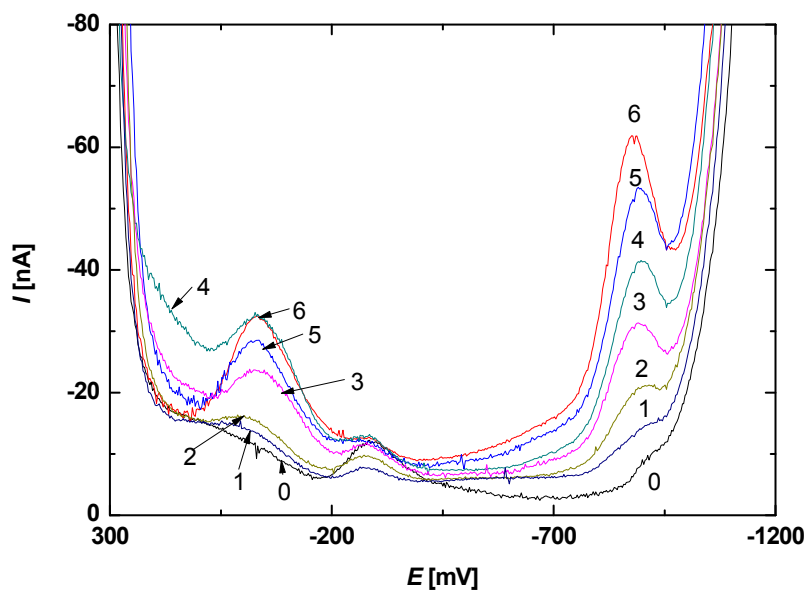
V prostředí methanol - BR-pufr o pH 2,0 (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti PETN v koncentračních rozmezích 10-100 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 1-10 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny pro koncentrační rozmezí 10-100 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ na obr. 3.9 a vyhodnoceny na obr. 3.10, pro koncentrační rozmezí 1-10 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pak na obr. 3.11 a vyhodnoceny na obr. 3.12. Vyhodnocovány byly oba voltametrické píky, které v tomto prostředí PETN poskytoval. Meze stanovitelnosti (L_Q) a parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v tab. 3.6. Ze získaných výsledků vyplývá, že druhý pík představuje odezvu, která poskytuje vyšší citlivost stanovení a umožňuje dosáhnout o řád nižší hodnoty L_Q (to je dáno především lepší opakovatelností stanovení PETN při jeho nižších koncentracích při vyhodnocování druhého píku), zároveň však získané korelační koeficienty nedosahují takových hodnot, jako při vyhodnocování prvního píku.



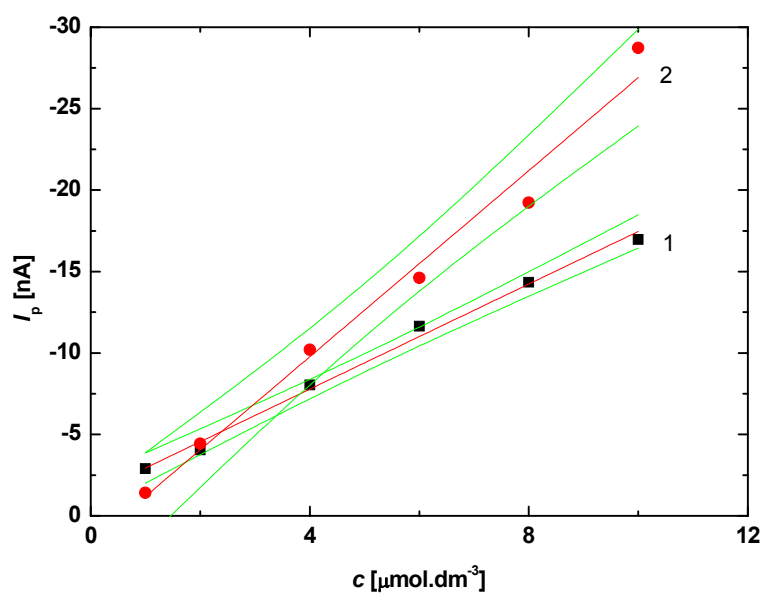
Obr. 3.9 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 2,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 0 (0), 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6)



Obr. 3.10 Závislost hodnot I_p prvního (■) a druhého (●) píku na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 2,0 (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$



Obr. 3.11 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 2,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



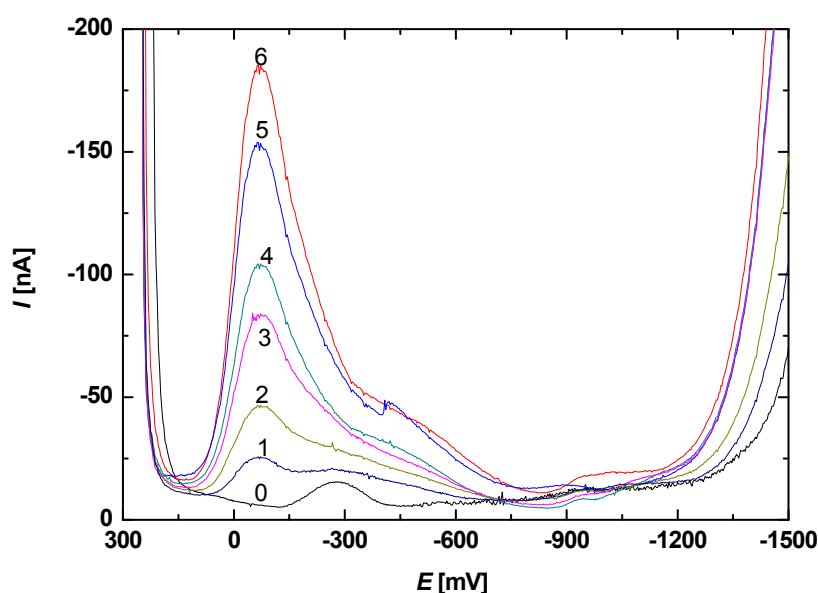
Obr. 3.12 Závislost hodnot I_p prvního (■) a druhého (●) píku na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 2,0 (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$

Tab. 3.6

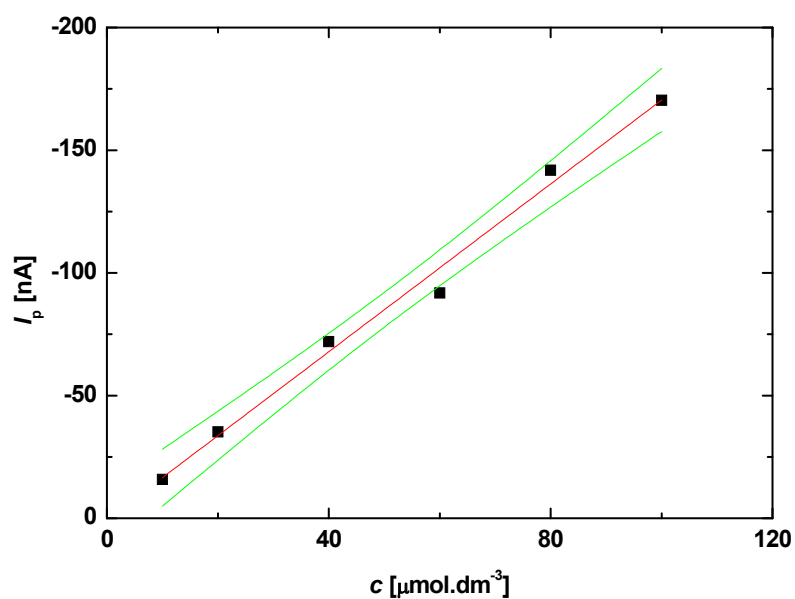
Parametry kalibračních přímek a dosažené meze stanovitelnosti (L_Q) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR pufr o pH 2,0 (1:9)

Pík	Koncentrace [mol·dm ⁻³]	Směrnice [mA·dm ³ ·mol ⁻¹]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	L_Q [μmol·dm ⁻³]
1.	$(1-8)\cdot 10^{-5}$	$-1,942\pm 0,052$	$0,4\pm 2,5$	-0,9989	—
	$(1-10)\cdot 10^{-6}$	$-1,613\pm 0,063$	$-1,32\pm 0,39$	-0,9969	5,7
2.	$(1-10)\cdot 10^{-5}$	$-2,516\pm 0,189$	-16 ± 12	-0,9889	—
	$(1-10)\cdot 10^{-6}$	$-2,857\pm 0,185$	$-1,7\pm 1,1$	-0,9917	0,59

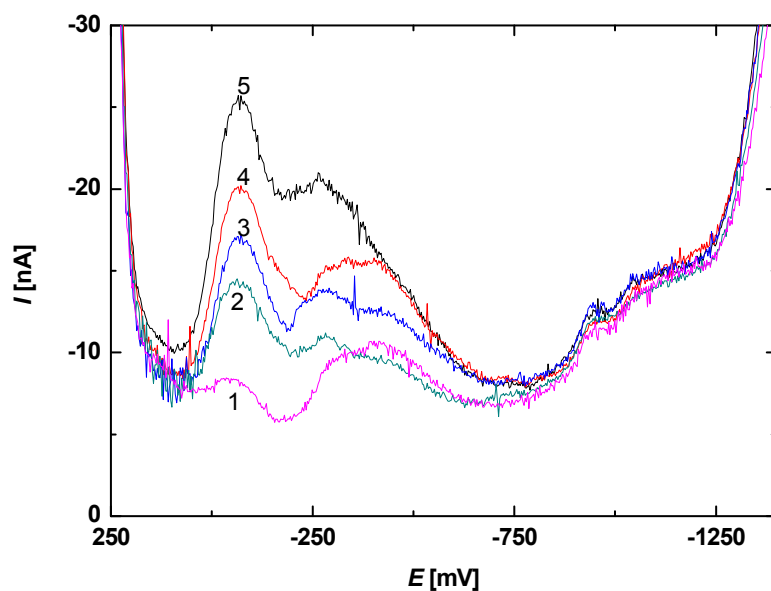
Obdobným způsobem, jako tomu bylo v předchozím případě, bylo postupováno v dalších měřených prostředích. V prostředí methanol BR-pufr o pH 6,0 (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích $10\text{-}100\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a $2\text{-}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny na obr. 3.13 (pro $10\text{-}100\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ s vyhodnocením na obr. 3.14) a obr. 3.15 (pro $2\text{-}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ s vyhodnocením na obr. 3.16). Mez stanovitelnosti a parametry získaných kalibračních přímek jsou shrnuty v tab. 3.7.



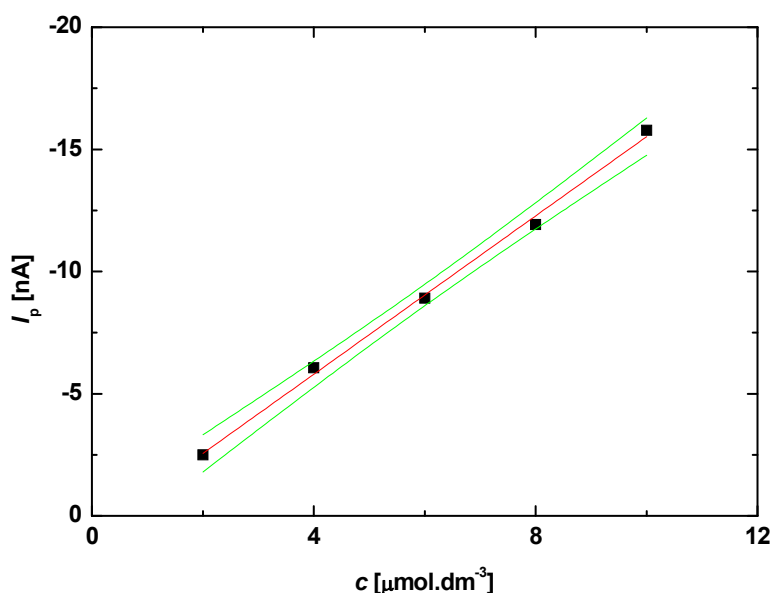
Obr. 3.13 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 6,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 0 (0), 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6)



Obr. 3.14 Závislost hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 6,0 (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$



Obr. 3.15 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 6,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4) a 10 (5)



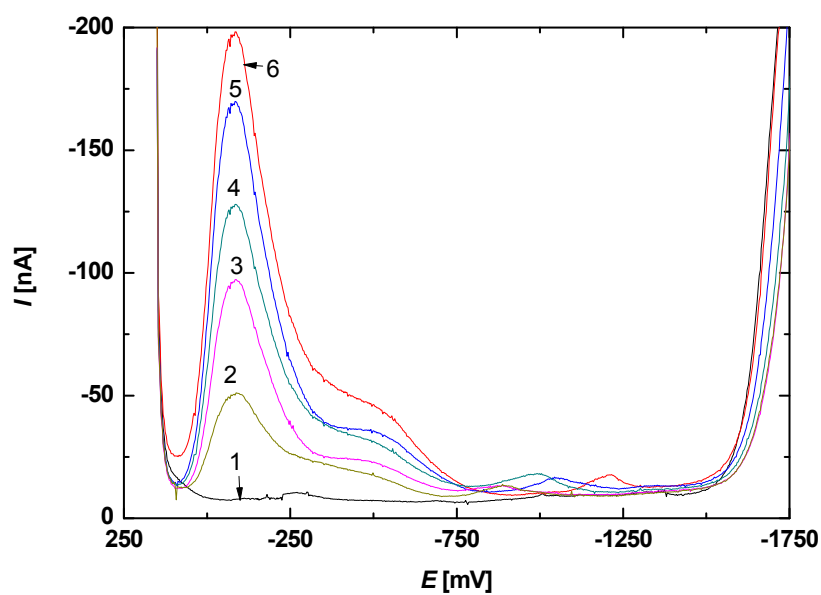
Obr. 3.16 Závislost hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 6,0 (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$

Tab. 3.7

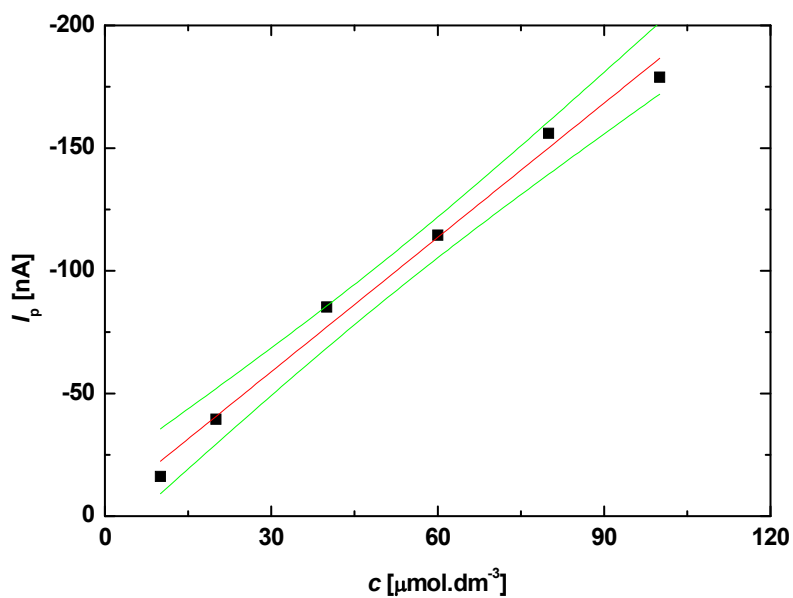
Parametry kalibračních přímk a dosažená mez stanovitelnosti (L_Q) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR pufr o pH 6,0 (1:9)

Koncentrace [mol·dm ⁻³]	Směrnice [mA·dm ³ ·mol ⁻¹]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	L_Q [μmol·dm ⁻³]
$(1-10)\cdot 10^{-5}$	$-1,710\pm 0,080$	$0,6\pm 4,9$	-0,9957	—
$(2-10)\cdot 10^{-6}$	$-1,620\pm 0,048$	$0,69\pm 0,32$	-0,9986	0,73

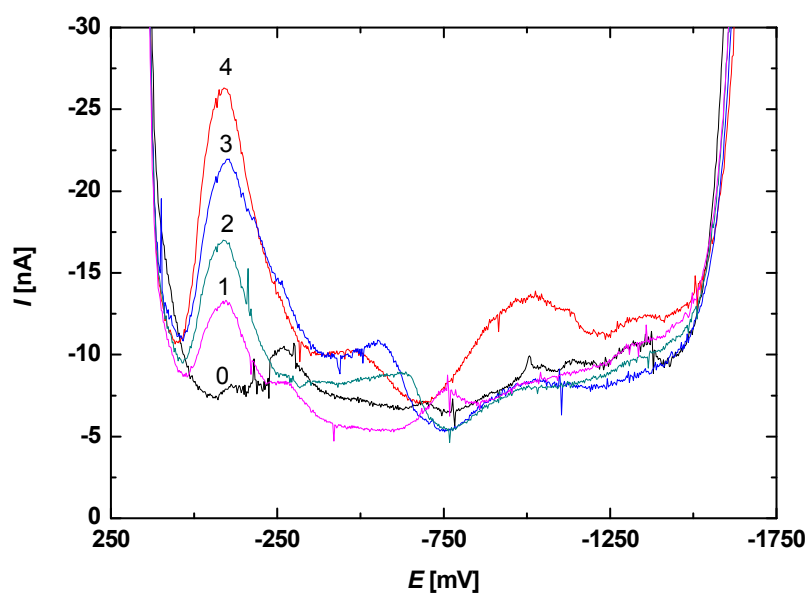
V prostředí methanol - BR-pufr o pH 9,0 (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích $10-100 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a $4-10 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Příslušné DP voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 3.17 (pro $10-100 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a vyhodnoceny na obr. 3.18) a obr. 3.19 (pro $4-10 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a vyhodnoceny na obr. 3.20) a parametry získaných kalibračních přímk jsou uvedeny v tab. 3.8.



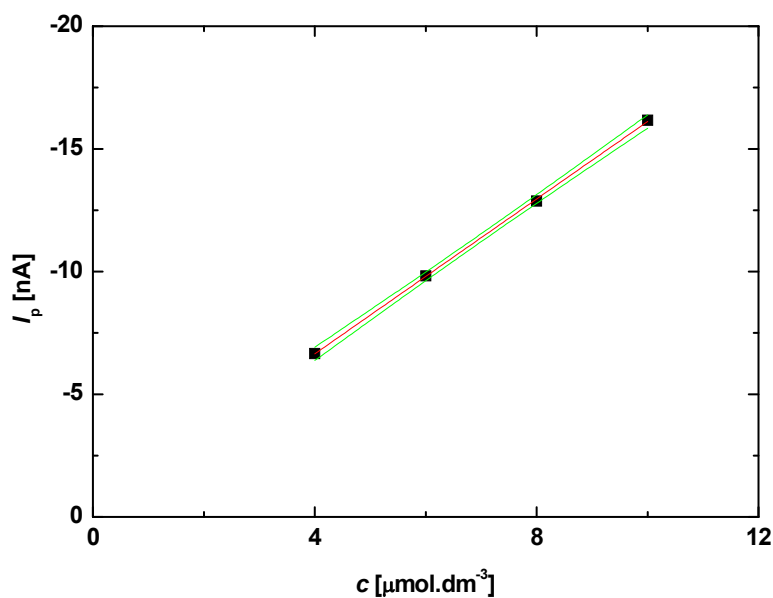
Obr. 3.17 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 9,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 0 (0), 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6)



Obr. 3.18 Závislost hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 9,0 (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$



Obr. 3.19 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 9,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 0 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4) a 10 (5)



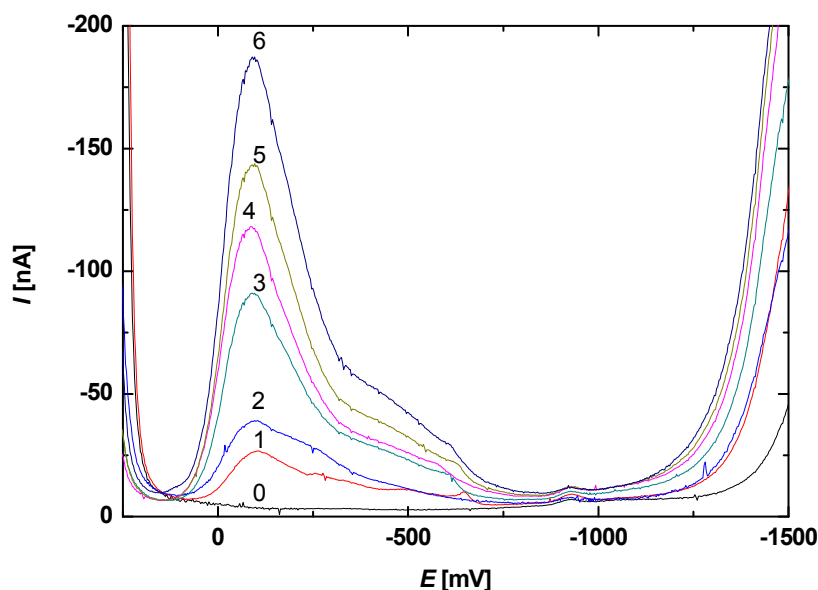
Obr. 3.20 Závislost hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 9,0 (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$

Tab. 3.8

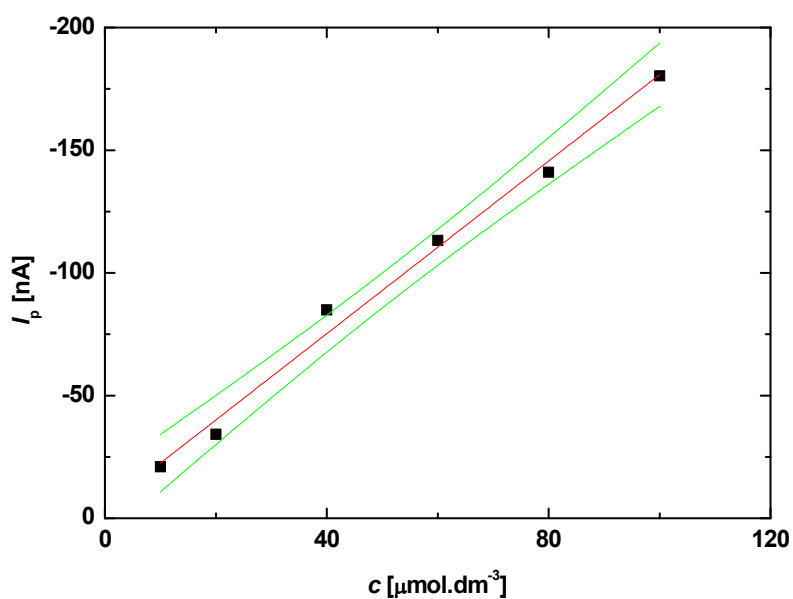
Parametry kalibračních přímk a dosažená mez stanovitelnosti (L_Q) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - BR pufr o pH 9,0 (1:9)

Koncentrace [mol·dm ⁻³]	Směrnice [mA·dm ³ ·mol ⁻¹]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	L_Q [μmol·dm ⁻³]
$(1-10) \cdot 10^{-5}$	$-1,824 \pm 0,091$	$-4,1 \pm 5,5$	-0,9951	—
$(4-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,579 \pm 0,017$	$-0,33 \pm 0,12$	-0,9999	0,69

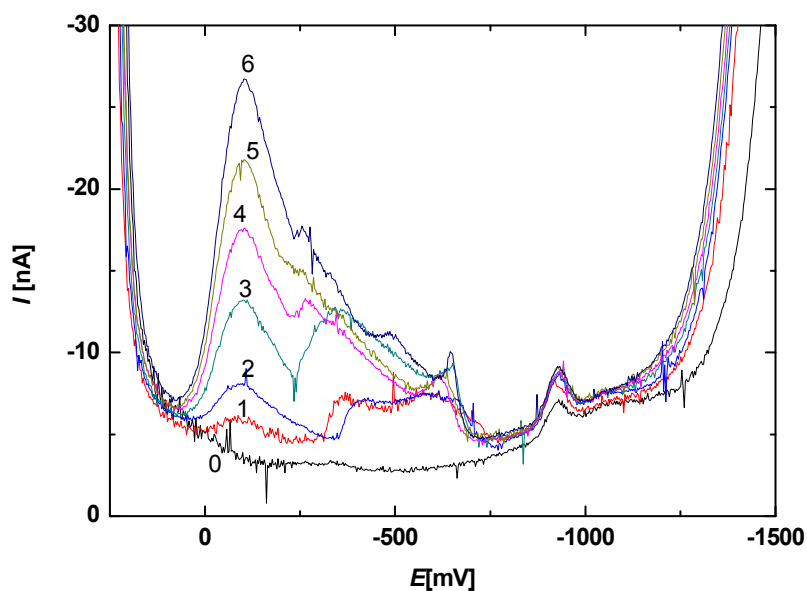
Měření v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ acetátovém pufru o pH 6,0 bylo provedeno za účelem ověření, zda může být BR-pufr o pH 6,0 nahrazen elektrolytem o jednodušším složení. Ze získaných voltamogramů a jejich vyhodnocení (obr. 3.21 až 3.24) lze usuzovat, že i při použití dvousložkového pufru je možné dosáhnout podobných parametrů kalibračních závislostí (tab. 3.9), jako tomu bylo při měření za použití BR-pufru o pH 6,0 (tab. 3.7).



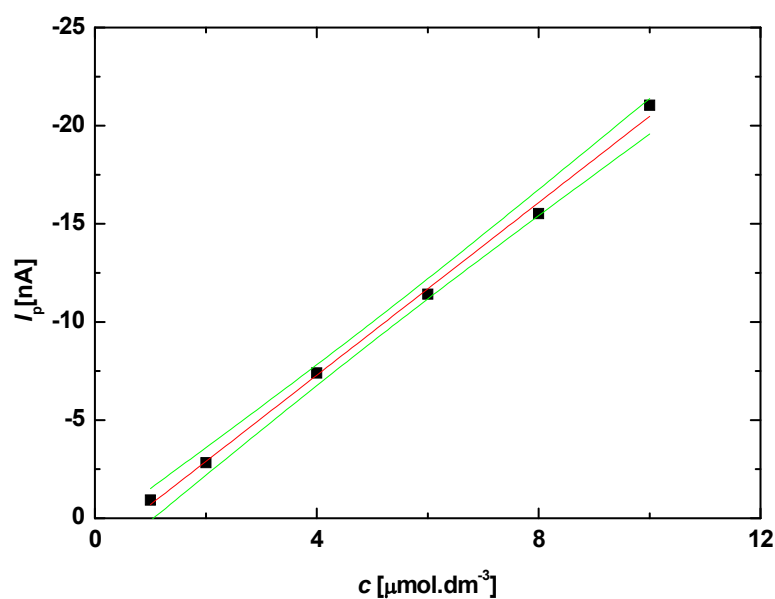
Obr. 3.21 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - acetátový pufr o pH 6,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 0 (0), 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6)



Obr. 3.22 Závislosti hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - acetátový pufr o pH 6,0 (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$



Obr. 3.23 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - acetátový pufr o pH 6,0 (1:9) a koncentraci PETN ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



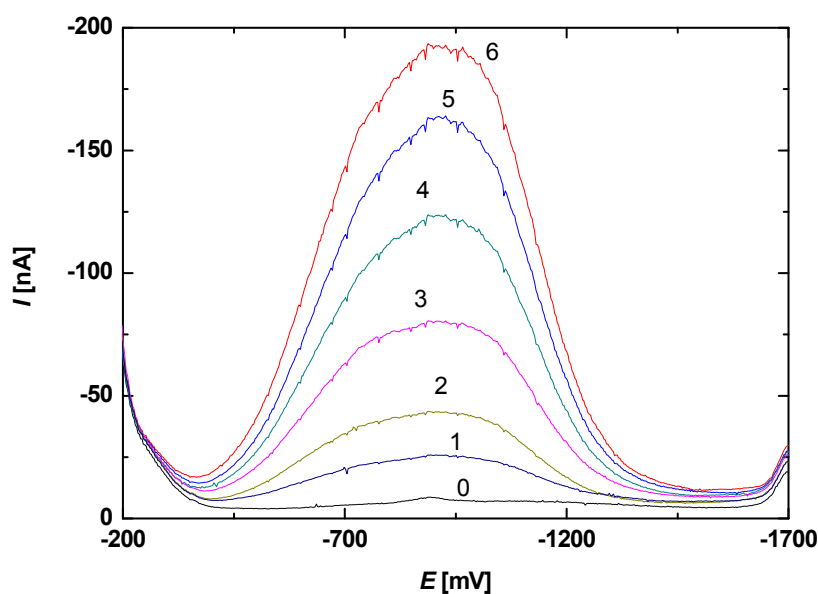
Obr. 3.24 Závislost hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - acetátový pufr o pH 6,0 (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$

Tab. 3.9

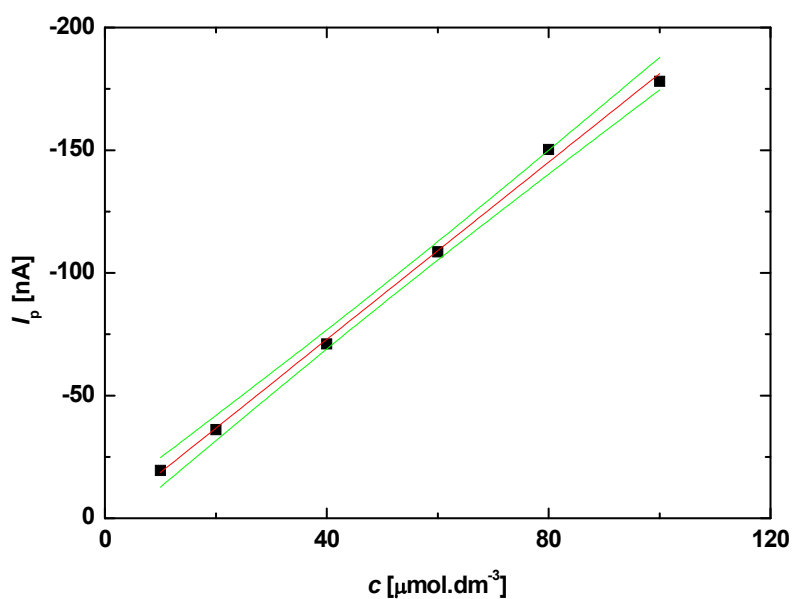
Parametry kalibračních přímek a dosažená mez stanovitelnosti (L_Q) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí methanol - $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ acetátový pufr o pH 6,0 (1:9)

Koncentrace [mol·dm ⁻³]	Směrnice [mA·dm ³ ·mol ⁻¹]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	L_Q [μmol·dm ⁻³]
$(1-10)\cdot 10^{-5}$	$-1,759\pm 0,080$	$-4,9\pm 4,9$	-0,9958	—
$(1-10)\cdot 10^{-6}$	$-2,198\pm 0,056$	$1,51\pm 0,34$	-0,9986	0,95

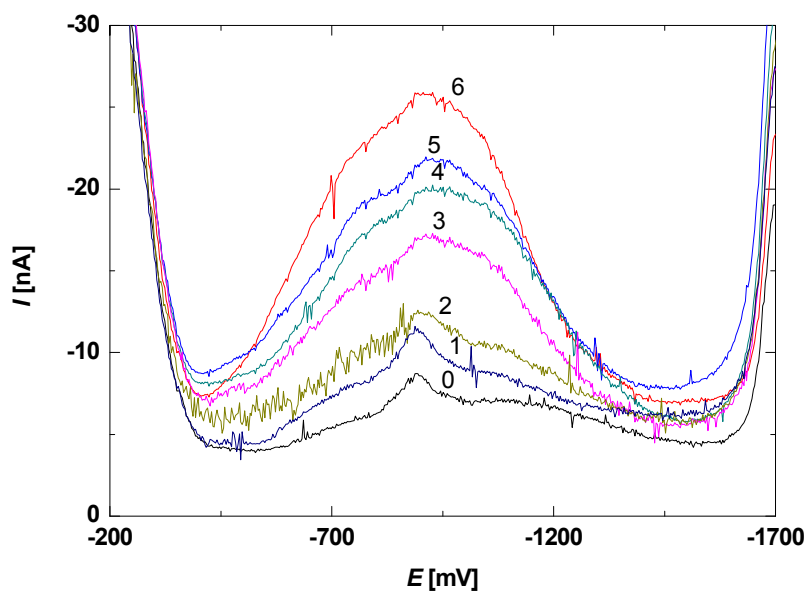
Jako poslední byly proměřeny kalibrační závislosti PETN v nevodném prostředí methanického roztoku TMAB ($c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny na obr. 3.25 (pro $10\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a vyhodnoceny na obr. 3.26) a obr. 3.27 (pro $1\text{--}10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a vyhodnoceny na obr. 3.28). Mez stanovitelnosti a parametry kalibračních přímk jsou uvedeny v tab. 3.10. Ze získaných výsledků je patrné, že i v nevodném prostředí je možné dosáhnout podobných chemometrických charakteristik stanovení PETN, jako tomu je při měření v prostředích vodných. Tohoto faktu by bylo možné v budoucnu využít např. při voltametrickém stanovení PETN po předběžné separaci a prekoncentraci analytu pomocí extrakce tuhou fází a následné eluci právě methanolem.



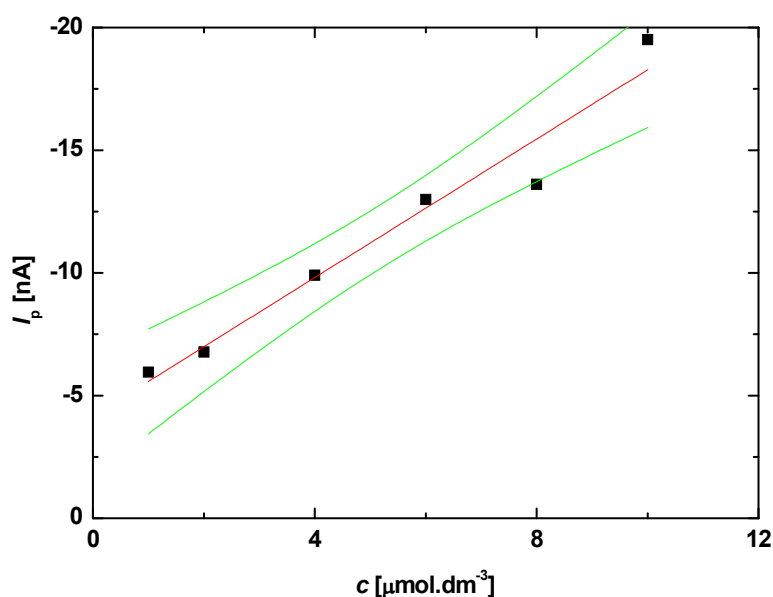
Obr. 3.25 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí TMAB ($c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) v methanolu a koncentraci PETN ($\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 0 (0), 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6)



Obr. 3.26 Závislost hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí TMAB ($c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) v methanolu. Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$



Obr. 3.27 Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí TMAB ($c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) v methanolu a koncentraci PETN ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



Obr. 3.28 Závislost hodnot I_p na koncentraci PETN měřená technikou DPV na HMDE v prostředí TMAB ($c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) v methanolu. Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$

Tab. 3.10

Parametry kalibračních přímek a dosažená mez stanovitelnosti (L_Q) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí TMAB ($c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v methanolu)

Koncentrace [mol·dm ⁻³]	Směrnice [mA·dm ³ ·mol ⁻¹]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	L_Q [μmol·dm ⁻³]
$(1-10) \cdot 10^{-5}$	$-1,806 \pm 0,041$	$-0,6 \pm 2,5$	-0,9987	—
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,412 \pm 0,147$	$-4,16 \pm 0,89$	-0,9790	1,5

4. ZÁVĚR

V předložené bakalářské práci byly vypracovány nové voltametrické metody pro stanovení exploziva pentritu (pentaerythritoltetranitrátu) (PETN) využívající techniky diferenční pulzní voltametrie (DPV) a visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE) jako citlivého senzoru. Nejprve byl vyšetřován vliv pH pufovaného vodně-methanolického prostředí (9:1) na voltametrické odezvy PETN. Bylo zjištěno, že při všech pH poskytuje PETN dobře vyhodnotitelný voltametrický signál v podobě jednoho či dvou (při pH použitého Brittonova-Robinsonova pufru o hodnotách 2,0 a 3,0) píků.

Byly vybrány tři reprezentativní hodnoty pH (2,0; 6,0 a 9,0), při kterých byla poté provedena optimalizace obsahu methanolu. U všech z vybraných prostředí byly nejlepší výsledky zaznamenány při obsahu methanolu 10 %. Byla také studována možnost využití methanolického nevodného prostředí pro stanovení PETN a jako optimální základní elektrolyt byl vybrán roztok tetramethylamonium bromidu o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v methanolu. Studovaná látka v čistě methanolickém prostředí poskytovala jeden široký pík rozkládající se přes celé potenciálové okno poskytované pracovní elektrodou. To teoreticky představuje jistou nevýhodu, jelikož každá nečistota či jiná elektrochemicky aktivní látka, poskytující v tomto prostředí pozorovatelnou voltametrickou odezvu, se projeví píkem při potenciálech, při kterých se odezva PETN nachází.

Kalibrační závislosti PETN pak byly proměřeny celkem v pěti různých prostředích. Proměřená koncentrační rozmezí a dosažené hodnoty mezí stanovitelnosti (L_Q) jsou pro srovnání uvedeny v tab. 4.1.

Tab. 4.1

Porovnání mezí stanovitelnosti (L_Q) dosažených pomocí DPV na HMDE pro PETN

Prostředí	Koncentrační rozmezí [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	L_Q [$\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]
BR-pufr o pH 2,0 - MeOH (9:1)	$(1-100) \cdot 10^{-6}$	0,59
BR-pufr o pH 6,0 - MeOH (9:1)	$(2-100) \cdot 10^{-6}$	0,73
BR-pufr o pH 9,0 - MeOH (9:1)	$(4-100) \cdot 10^{-6}$	0,69
Acetátový pufr o pH 6,0 - MeOH (9:1)	$(1-100) \cdot 10^{-6}$	0,95
$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TMAB v MeOH	$(1-100) \cdot 10^{-6}$	1,5

5. LITERATURA

1. H. Lund, v knize: *Organic Electrochemistry* (H. Lund, O. Hammerich, eds.), str. 379. Marcel Dekker, New York (2001).
2. J. Wang: *Analytical Electrochemistry*, 3. vydání. Wiley-VCH, New York (2006).
3. V. Vyskocil, J. Barek: *Current Organic Chemistry* **15** (2011) 3059.
4. K. Cizek, C. Prior, C. Thammakhet, M. Galik, K. Linker, R. Tsui, A. Cagan, J. Wake, B.-J. La, J. Wang: *Analytica Chimica Acta* **661** (2010) 117.
5. J. Barek, K. Peckova, V. Vyskocil: *Current Analytical Chemistry* **4** (2008) 242.
6. V. Vyskocil, J. Barek: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **39** (2009) 173.
7. A. Danhel, J. Barek: *Current Organic Chemistry* **15** (2011) 2957.
8. K. Peckova, J. Barek: *Current Organic Chemistry* **15** (2011) 3014.
9. J. Wang: *Electroanalysis* **19** (2007) 415.
10. J. Yinon: *Forensic and Environmental Detection of Explosives*. John Wiley & Sons, Chichester (1999).
11. T. Urbanski: *Chemie a technologie výbušnin*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha (1958).
12. GB Patent 1975001393: *Detonating Fuse-Cords*. Imperial Chemical Industries, přihlášen 22.4.1974.
13. S. Babae, A. Beiraghi: *Analytica Chimica Acta* **662** (2010) 9.
14. J. Boileau, C. Fauquignon, B. Hueber, H. H. Meyer: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim (2005).
15. M. Galik, A. M. O'Mahony, J. Wang: *Electroanalysis* **23** (2011) 1193.
16. J. Hwang, N. Choi, A. Park, J.-Q. Park, J. H. Chung, S. Baek, S. G. Cho, S.-J. Baek, J. Choo: *Journal of Molecular Structure* **1039** (2013) 130.
17. N. Palka: *Acta Physica Polonica A* **118** (2010) 1229.